

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-133956

(43)Date of publication of application : 10.05.2002

(51)Int.Cl. H01B 13/00
 C23C 14/08
 C23C 14/58
 C23C 16/40
 C23C 16/56
 G06F 3/033

(21)Application number : 2000-319809

(71)Applicant : NIPPON SODA CO LTD

(22)Date of filing : 19.10.2000

(72)Inventor : KANDA HIROYUKI
 GONDAIRA HIDEAKI
 SETA YASUHIRO
 YAMADA SHIGEO

(54) ADJUSTING METHOD FOR SHEET RESISTANCE VALUE OF TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND FORMING METHOD FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for simply and efficiently adjusting the sheet resistance value of a transparent conductive sheet, and a method for easily forming a conductive film having high visible light transmissivity and uniform film quality at a good yield.

SOLUTION: The adjusting methods include a method (1) for adjusting the sheet resistance value of a transparent conductive film which includes a process of heat-treating the transparent conductive film in the presence of an organic solvent having a prescribed concentration, and a method (2) for adjusting the seat resistance value of transparent conductive film which includes a process of forming a transparent conductive film on a substrate directly or via another film and a process of heat-treating the transparent conductive film in the presence of an organic solvent having prescribed concentration. The forming method comprises a method (3) for forming the transparent conductive film includes a process of forming a transparent conductive film on a base directly or via another film and a process of heat-treating the transparent conductive film in the presence of the organic solvent having the prescribed concentration.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.06.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film of having the process which heat-treats the transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[Claim 2] The adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film of having the process which forms the transparence electric conduction film through the film of direct or others on a substrate, and the process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[Claim 3] The process which forms said transparence electric conduction film is the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film according to claim 2 of having the process which forms the transparence electric conduction film by the sputtering technique, the electron beam method, the ion plating method, or chemical vapor deposition (CVD method).

[Claim 4] The adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film according to claim 1 or 2 using the organic solvent which has the operation which returns said transparence electric conduction film by the pyrolysis as said organic solvent.

[Claim 5] The process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration is the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film according to claim 1 or 2 of having the process which heat-treats said transparence electric conduction film at 100-800 degrees C under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[Claim 6] The process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration is the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film according to claim 1 or 2 of having the process which adjusts the sheet resistance of said transparence electric conduction film to 200-3000ohms / **, by heat-treating said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[Claim 7] Said transparence electric conduction film is the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film according to claim 1 or 2 which is zinc oxide film with which the indium oxide film (ITO film) with which tin was doped, the tin-oxide film (FTO film) with which the fluorine was doped, the zinc oxide film with which antimony was doped, or an indium was doped.

[Claim 8] Said radical transparence electric conduction film is the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film according to claim 1 or 2 which is transparence electric conduction film whose thickness is 10-25nm.

[Claim 9] Said substrate is the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film according to claim 2 which is a glass substrate.

[Claim 10] The process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration is the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film according to claim 1 or 2 of having the process in which a linearity value forms less than **2% of transparence electric conduction film, by heat-treating said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[Claim 11] The formation approach of the transparence electric conduction film of having the process which forms the transparence electric conduction film through the film of direct or others on a substrate, and the process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the adjustment approach of the sheet resistance of the transparen electric conduction film of adjusting the transparen electric conduction film to predetermined sheet resistance by heat-treating under existence of the organic solvent of predetermined concentration, and the formation approach of the transparen electric conduction film.

[0002]

[Description of the Prior Art] Transparen electric conduction film, such as zinc oxide film with which the indium oxide film (ITO film) with which tin was doped, the tin-oxide film (FTO film) with which the fluorine was doped, the zinc oxide film with which antimony was doped, and an indium were doped, is widely used for a liquid crystal display, the electroluminescence display, the field heating element, the touch panel electrode, the solar battery, etc. using the outstanding transparency and conductivity.

[0003] Since these transparen electric conduction film is what is used in a field large in this way, what has various sheet resistance and transparencies by the purpose of use is required. For example, in the case of transparen electric conduction film for flat-panel displays, the transparen electric conduction film for touch panels requires high resistance and the film of high transmission for the thing of low resistance and high transmission, respectively. It is called for that the transparen electric conduction film for pen input touch panels with which it is developed especially in recent years, and the elongation of a commercial scene is expected is film which whose sheet resistance is high resistance, such as 200-3000ohm/**, and was excellent in the homogeneity of resistance since a high location recognition precision is required. Here, sheet resistance is a value calculated by the thickness of specific resistance / electric conduction film.

[0004] There is a linearity trial as an approach of evaluating the homogeneity of the resistance of this transparen electric conduction film. This approach produces the electrode of low resistance with a silver paste etc. to two sides which the transparen electric conduction film faced, and impresses the direct current of 1-10V between two electrodes. If spacing of two electrodes is set to D, applied voltage is set to V and the electrode and the potential difference of a point of d and minus are set to v for the distance from the electrode of minus about the point of the arbitration of the transparen electric conduction film at this time, $x(d/D-v/V) 100$ will be defined as a linearity value (%).

[0005] Moreover, a linearity value is an amount which defines the gap with a location and the location calculated from the detected potential difference, and the touch panel manufactured in order to recognize an alphabetic character and a graphic form usually requires less than **2% of

electric conduction film for the linearity value.

[0006] In the approach of carrying out (A) acid treatment as an approach of forming the electric-conduction film which has desired resistivity conventionally, the approach of carrying out (B) light exposure, the approach of processing in (C) reduction-ambient atmosphere, the approach of processing in a (D) oxidation-ambient atmosphere, the method of changing the thickness of the (E) electric-conduction film, and the membrane-formation approach of the (F) ITO film, the method of changing the amount of tin dopes etc. is learned.

[0007] As an approach to carry out acid treatment of the (A), after obtaining the electric conduction film of indium oxide with vacuum evaporation technique, the manufacturing method of the transparence electric conduction film characterized by carrying out acid treatment of this film is indicated by JP,47-84717,A, for example.

[0008] As an approach to carry out the optical exposure of the (B), after making the coat which contains indium oxide etc. by applying and calcinating the organic solvent liquid containing an indium compound etc. form on a heat-resistant substrate, air is intercepted to JP,61-261234,A and the manufacture approach of the transparence electric conduction film adhesion substrate which irradiates the light of two or more 30 mW/cm reinforcement is indicated, for example. And by processing in this way, the transparent conductive film with low electric resistance is formed. Moreover, after forming the electric conduction film on a substrate, ultraviolet rays, a visible ray, or infrared radiation is irradiated at this electric conduction film, and the method of adjusting the resistance of the electric conduction film is indicated by JP,63-314714,A and JP,63-314715,A.

[0009] The method of processing the electric-conduction film under the reduction-ambient atmosphere of (C) is the transparent electrode formation approach of applying to a substrate the transparent electrode formation liquid which contains an organometallic compound, an organic binder, and a solvent in JP,60-243280,A, and mainly calcinating it for the purpose of the reduction in resistance of the electric-conduction film, and the transparent electrode formation approach of oxygen performing the first half of baking under abundant ambient atmospheres, and performing the second half under the scarce ambient atmosphere of oxygen is indicated. Moreover, the compound solution which forms the oxide system transparence electric conduction film in JP,61-261236,A by pyrolyzing is applied to a base material, and the formation approach of the transparence electric conduction film which carries out baking pyrolysis of this compound at the temperature of 500 degrees C or less is indicated among the inert gas ambient atmosphere which contains hydrogen below 2 capacity % after desiccation at the temperature of 200 degrees C or less. Furthermore, after applying on a substrate the coating liquid which dissolved the organic indium compound and the organic tin compound in the solvent and pyrolyzing the above-mentioned organic compound, to JP,63-164117,A, it heat-treats in the ambient atmosphere which added the moisture more than 0.6 volume %, and the formation approach of the transparence electric conduction film heated and returned in a reduction-ambient atmosphere is indicated.

[0010] As an approach of processing in the oxidation-ambient atmosphere of (D), in the approach of covering the transparent electric conduction film with a vacuum deposition method to a glass substrate, the coat which contains 10 - 40% of stannic oxide in a glass substrate by weight to indium oxide with a vacuum deposition method with a room temperature is made to form in JP,46-86730,A, and the formation approach of the transparent conductive glass oxidized by subsequently heat-treating this substrate at 300-600 degrees C in an oxygen ambient atmosphere is indicated, for example.

[0011] Moreover, the membrane formation approach of the ITO film further cooled under an oxygen ambient atmosphere is indicated by JP,6-135742,A and the publication-number No. 224374 official report after the membrane formation approach of the ITO film which forms the amount of dopes of tin at 0.05 - 2.0%, or 10 - 40% to an indium, and is heat-treated at 200 degrees C or more in an

oxygen ambient atmosphere, and this heat-treatment.

[0012] The approach of (E) is an approach currently most ordinarily performed from the former. Sheet resistance = since it is specific resistance/thickness, in order to obtain the low electric conduction film of sheet resistance, the electric conduction film of thickness good [generally / in the electric conduction film of thick thickness] formation ***** and thin for obtaining the high electric conduction film of sheet resistance conversely must be formed.

[0013] As an approach of changing the amount of tin dopes of (F) and controlling the resistance of the ITO film, the approach indicated by said JP,6-135742,A and the publication-number No. 224374 official report is learned.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Among the above-mentioned approaches, the approach of (A) has a possibility that an electric conduction film front face may receive a damage with an acid, and purified water washes it after washing by the acid, the process to dry is further needed and it becomes complicated processing operating it. The approach of (B) triggers the oxidation reaction by generating of ozone, or needs a light irradiation device separately. Since the approach of (C) is what the oxygen density at the time of baking and membrane formation is changed, or calcinates under an inert gas ambient atmosphere, it is difficult to perform baking and membrane formation simple.

[0015] Although the approach of processing in the oxidation-ambient atmosphere of (D) is convenient for forming the electric conduction film into high resistance, it is not suitable to obtain the electric conduction film of low resistance. Moreover, even if it is the case where he wants to obtain the electric conduction film of high resistance, it is difficult to form the electric conduction film which resistance may become high too much by small change of an oxygen density, burning temperature, etc., and has desired resistance.

[0016] According to the approach of changing the thickness of the electric conduction film of (E), it may be difficult to form the transparence electric conduction film which it is necessary to thicken thickness to lower resistance, and there is a limitation also in thickening thickness, and has homogeneity and high visible-ray permeability. On the other hand, when you want to raise resistance (for example, when you want to obtain the electric conduction film which has the sheet resistance of 200-3000ohms / **), it is necessary to set thickness to 1nm - about 30nm but, and in this case, since thickness is thin, it is difficult [it] to control thickness to homogeneity.

[0017] Moreover, the membrane formation approach of the ITO film to which the amount of tin dopes of (F) is changed is the approach of mainly forming the ITO film of high resistance, and is used on the occasion of membrane formation of the ITO film combining heat-treatment at the temperature of 200 degrees C or more under an oxygen ambient atmosphere.

[0018] Thus, it was difficult to form desired resistance and transparence electric conduction film especially which is high resistance comparatively and was excellent in homogeneity, such as 100-3000ohm/**, simple by the formation approach of the conventional transparence electric conduction film.

[0019] This invention makes it a technical problem to offer the approach of being made in view of this actual condition, and having a method of adjusting the sheet resistance of the transparence electric conduction film to desired sheet resistance simply and efficiently, and high visible-ray permeability, and forming the transparence electric conduction film of uniform membraneous quality with the simply and sufficient yield.

[0020]

[Means for Solving the Problem] That said technical problem should be solved, as a result of inquiring wholeheartedly, by heat-treating the transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration, this invention persons find out that the transparence electric conduction film can be adjusted to desired resistance very simple, and came

to complete this invention.

[0021] That is, this invention provides the 1st with the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film of having the process which heat-treats the transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[0022] This invention offers the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film of having the process which forms the transparence electric conduction film through the film of direct or others the 2nd on a substrate, and the process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[0023] Moreover, this invention offers the formation approach of the transparence electric conduction film of having the process which forms the transparence electric conduction film through the film of direct or others the 3rd on a substrate, and the process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[0024] In said 1st [the] – the 3rd invention, the zinc oxide film with which the indium oxide film (ITO film) with which tin was doped, the tin-oxide film (FTO film) with which the fluorine was doped, the zinc oxide film with which antimony was doped, and an indium were doped as said transparence electric conduction film can be illustrated preferably. Moreover, as for the thickness of this transparence electric conduction film, it is desirable that it is 10–25nm.

[0025] As for the process which forms said transparence electric conduction film, in said 1st [the] – the 3rd invention, it is desirable to form the transparence electric conduction film by the membrane formation approach of either a sputtering technique, an electron beam method, the ion plating method or chemical vapor deposition (CVD method).

[0026] In said 1st [the] – the 3rd invention, as for the process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration, it is desirable to have the process which heat-treats said transparence electric conduction film at 100–800 degrees C under existence of the organic solvent of predetermined concentration, and it is more desirable to have the process heat-treated at 300–500 degrees C.

[0027] As for the process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration, in said 1st [the] – the 3rd invention, it is desirable by heat-treating said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration to have the process which adjusts the sheet resistance of said transparence electric conduction film to 200–3000ohms / **.

[0028] As for the process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration, in said 1st [the] – the 3rd invention, it is desirable by heat-treating said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration to have the process in which a linearity value forms less than **2% of transparence electric conduction film. Moreover, it is desirable to use the organic solvent which has the operation which returns said transparence electric conduction film as said organic solvent.

[0029] Furthermore, in said 2nd or 3rd invention, it is desirable to use a glass substrate as said substrate. Moreover, said 3rd invention can also completely carry out these two processes separately, and can also be carried out continuously.

[0030] According to the adjustment approach of the sheet resistance of the 1st and the transparence electric conduction film the 2nd invention, the sheet resistance of this transparence electric conduction film can be adjusted and set as desired resistance by simple actuation of heat-treating under existence of an organic solvent.

[0031] Moreover, according to the formation approach of the transparen electric conduction film which is the 3rd invention, the transparen electric conduction film which has the sheet resistance of a request of the transparen electric conduction film which has predetermined resistance of efficient and very simple and uniform membraneous quality (that is, it excelled in linearity) can be formed by combining the process which forms the transparen electric conduction film, and the process which heat-treats said transparen electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[0032]

[Embodiment of the Invention] The process at which this invention forms the transparen electric conduction film through the film of direct or others on the adjustment approach of the sheet resistance of the transparen electric conduction film of having the process which heat-treats (1) transparen electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration, and (2) substrates as mentioned above, The adjustment approach of the sheet resistance of the transparen electric conduction film of having the process which heat-treats said transparen electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration, and the process which forms the transparen electric conduction film through the film of direct or others on (3) substrates, It is the formation approach of the transparen electric conduction film of having the process which heat-treats said transparen electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined concentration.

[0033] As transparen electric conduction film made into the object of transparen electric conduction film this invention, the zinc oxide film with which the indium oxide film (ITO film) with which tin was doped, the tin-oxide film (FTO film) with which the fluorine was doped, the zinc oxide film with which antimony was doped, the zinc oxide film with which the indium was doped, and aluminum were doped can be mentioned, for example. As for said transparen electric conduction film, also in these, it is desirable that it is especially the ITO film.

[0034] Although the thickness of these transparen electric conduction film changes with applications, when it is the transparen electric conduction film whose sheet resistance it is around 30nm and is 200-3000ohms / ** extent when it is the transparen electric conduction film whose sheet resistance it is 80nm or more and is 60-200ohms / ** extent when sheet resistance is generally the transparen electric conduction film below 30ohms / **, it is usually about 10-25nm.

[0035] Although there will be especially no limit if it is the approach of forming the transparen electric conduction film on a substrate as an approach of forming the transparen electric conduction film, a sputtering technique, an electron beam method, the ion plating method, or chemical vapor deposition (CVD method) is mentioned, for example.

[0036] According to the sputtering technique, the transparen electric conduction film can be formed by using the thing which made the mixture of metals (an indium, zinc, etc.) and the metal (tin, a fluorine, a fluorine compound, aluminum) doped and oxygen gas, or a metallic oxide (indium oxide, zinc oxide) sinter as a target. Moreover, according to an electron beam method or the ion plating method, said transparen electric conduction film can be formed by using the thing which made the mixture of metals (an indium, zinc, etc.) and the metal (tin, a fluorine, a fluorine compound, aluminum) doped and oxygen gas, or a metallic oxide (indium oxide, zinc oxide) sinter as evaporation matter.

[0037] When forming the ITO film, an indium compound and a tin compound can be used as a membrane formation raw material. What pyrolyzes and becomes indium oxide as an indium compound is desirable. As this indium compound, for example, indium tris acetylacetonato ($\text{In}_3(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$), indium tris benzoyl METANETO ($\text{In}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOC}_6\text{H}_5)_3$), the indium 111 trichloride (InCl_3), a nitric-acid indium ($\text{In}_3(\text{NO}_3)_3$), indium TORIISO propoxide ($\text{In}_3(\text{OPri})_3$), etc. can be illustrated. Especially indium tris acetylacetonato can be used preferably among these.

[0038] Moreover, what pyrolyzes and becomes stannic oxide as a tin compound can be used

preferably. As this tin compound, for example, the 2nd tin of chlorination, dimethyl tin dichloride, dibutyltin dichloride, tetrabutyl tin, SUTANIASU octoate ($\text{Sn}_2(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})$), dibutyltin maleate, dibutyl SUZUZU acetate, dibutyltin bisacetylacetonate, etc. can be mentioned.

[0039] It adds to said indium compound and a tin compound. In addition, as the 3rd component The 3rd group elements, such as the 2nd group elements of the periodic table, such as Mg, calcium, Sr, and Ba, and Sc, Y, The 4th group elements, such as lanthanoids, such as La, Ce, Nd, Sm, and Gd, and Ti, Zr, Hf, The 7th group elements, such as the 6th group elements, such as the 5th group elements, such as V, Nb, and Ta, and Cr, Mo, W, and Mn, The 11th group elements, such as the 10th group elements, such as the 9th group elements, such as Co, and nickel, Pd, Pt, and Cu, Ag. It is also desirable to add simple substances or these compounds, such as the 15th group elements, such as the 14th group elements, such as the 13th group elements, such as the 12th group elements, such as Zn and Cd, and B, aluminum, Ga, and Si, germanium, Pb, and P, As, Sb, and Se, Te, and to form the ITO film. [, such as the 16th group element,]

[0040] The addition rate of these elements has desirable 0.05 – 20 atom % extent to an indium, and with an alloying element, addition rates can differ and can select suitably the element and addition which suited the target resistance.

[0041] As for said ITO film, it is desirable especially to form on a substrate with the ordinary pressure CVD method (the metal fog method) by ultrasonic atomization. In actually forming the ITO film by the metal fog method, more than a kind is mixed at a predetermined rate, and it uses the thing of the indium compound listed upwards and a tin compound dissolved in the suitable organic solvent as a membrane formation ingredient, respectively.

[0042] As this organic solvent, aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as ether system solvents, such as ester solvent, such as alcoholic solvent, such as ketone solvent, such as an acetylacetone, an acetone, methyl isobutyl ketone, and a diethyl ketone, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, and a butanol, ethyl acetate, and butyl acetate, methyl Cellosolve, and a tetrahydrofuran, benzene, toluene, and a xylene, a hexane, a heptane, an octane, and a cyclohexane, can be mentioned.

[0043] Subsequently, a substrate is installed in the membrane formation interior of a room of metal fog membrane formation equipment, and it heats to the about temperature in which said indium compound and a tin compound cause a pyrolysis, and can form indium oxide and stannic oxide in air, for example, 300–800 degrees C. Furthermore, the ITO film can be formed by making the organic solution containing said indium compound and a tin compound atomize with a supersonic wave, and introducing into said membrane formation interior of a room.

[0044] Although there will be especially no limit if the organic solvent used at a back process has thermal resistance as a substrate used for substrate this invention at the temperature which causes a pyrolysis, a glass substrate, a ceramic substrate, a metal substrate, etc. can be mentioned, for example. It is [among these] desirable to use a glass substrate in this invention. As a glass substrate, silicic-acid glass (quartz glass), silicic-acid alkali glass, soda lime glass, potash lime glass, lead glass, barium glass, borosilicate glass, etc. can be mentioned, for example.

[0045] Moreover, other film can also be made to intervene between said substrate and said transparency electric conduction film in this invention. As this film, an oxidation silicone film, the polysilane film formed from an organic polysilane compound, MgF_2 film, CaF_2 film, the multiple oxide film of SiO_2 and TiO_2 , etc. can be mentioned, for example.

[0046] These film is formed for diffusion prevention of Na ion in the case of using SODA glass as a substrate. Moreover, acid resisting or transparency can also be raised by forming the different refractive index and the different desirable substrate film of a low refractive index from the transparency electric conduction film. Thickness can form these film by about 20–200nm with the membrane formation approach generally learned, for example, a sputtering technique, a CVD method,

a spray method, a dip method, etc.

[0047] Although it changes with classes of organic solvent which uses the transparence electric conduction film as whenever [stoving temperature / in the case of heat-treating under existence of the organic solvent of predetermined concentration] etc., 100–800 degrees C is usually 300–500 degrees C preferably.

[0048] If it is the organic compound which has vapor pressure in ordinary temperature and is pyrolyzed at suitable temperature as an organic solvent which can be used for this process, there will be especially no limit. As this organic organic solvent, a methanol, ethanol, propanol, isopropanol, a butanol, an acetylacetone, etc. can be mentioned, for example.

[0049] The class and addition of these organic solvents can be suitably defined by heating time etc. depending on the set point of the sheet resistance of said transparence electric conduction film whenever [class / of transparence electric conduction film /, thickness / of the transparence electric conduction film /, class / of organic solvent to be used /, and stoving temperature]. For example, sheet resistance can be made lower by making other conditions the same and adding so much the organic solvent which is easier to pyrolyze.

[0050] Heat-treatment is performed by heating making the organic solvent of predetermined concentration atomize and introducing into the heat-treatment interior of a room, after installing the substrate in which the electric conduction film was formed in the heat-treatment interior of a room.

[0051] Although whenever [stoving temperature] is enough if it is beyond temperature required for the organic solvent used to react with the oxidation components in the transparence electric conduction film (oxygen etc.), and for oneself oxidize, 100–800 degrees C is usually more preferably set as the temperature of the range of 300–500 degrees C. When using the organic solvent of reducibility, by this heat-treatment, the transparence electric conduction film is returned and that sheet resistance becomes small.

[0052] It can consider as the transparence electric conduction film which has desired sheet resistance by choosing and setting up suitably whenever [class / of organic solvent used as mentioned above /, addition, and stoving temperature].

[0053] It was difficult to adjust the sheet resistance of the transparence electric conduction film to a predetermined value conventionally, especially to reduce sheet resistance to a predetermined value at a predetermined value. Moreover, down stream processing complicated in needing special equipment, even if it is able to compare and adjust was required.

[0054] According to this invention, the sheet resistance of the transparence electric conduction film can be adjusted to a predetermined value simple and efficiently that what is necessary is not to need other special equipments, such as a light irradiation device, and acid cleaning equipment, a dryer, and not to make the processing interior of a room into a vacuum system, or not to make it an inert gas ambient atmosphere, to introduce an organic solvent in a system and just to heat-treat it.

[0055]

[0056] Moreover, sheet resistance can be adjusted to a predetermined value only by adding the organic solvent of the specified quantity in a system at the time of a cooling process, without newly heat-treating, since the film front face is fully held at the elevated temperature in forming the transparence electric conduction film at an elevated temperature and adjusting sheet resistance continuously.

[0057] According to this invention, the transparence electric conduction film which has the sheet resistance of a request of the transparence electric conduction film which has predetermined resistance of efficient and very simple and uniform membraneous quality (that is, it excelled in the linearity whose linearity value is less than **2%) can be formed by combining the process which forms the transparence electric conduction film, and the process which heat-treats said transparence electric conduction film under existence of the organic solvent of predetermined

concentration.

[0058] Since especially this invention can be preferably applied to forming the ITO film etc. with the ordinary pressure CVD method (the metal fog method) by ultrasonic atomization and can be continuously heat-treated on the same Rhine, it is what also has a desirable working efficiency top.

[0059] Moreover, according to the formation approach of the transparence electric conduction film of this invention, the electric conduction film excellent in high visible-ray transmission and linearity can be formed.

[0060]

[Example] Next, an example explains this invention to a detail further.

With example 1 spatter or the ordinary pressure CVD method (the metal fog method) by ultrasonic atomization, various thickness (100-300Å) as shown in the 1st table of the following, and the ITO film of sheet resistance (200-2000ohm/**) were formed on the glass substrate.

[0061] Subsequently, this glass substrate with the ITO film was installed in the heat-treatment interior of a room which enabled circulation with the open air, it added so that it might become concentration (600 ppm, 1200 ppm, 1800 ppm) as shows the ethanol made to evaporate in air in the 1st table of the following, and 400 degrees C and heat-treatment for 10 minutes were performed.

[0062] The measurement result of the sheet resistance of the ITO film after heat-treatment is collectively shown in the 1st table. In addition, sheet resistance was measured using the four point probe method.

[0063]

[Table 1]

第 1 表

エタノール 添加濃度 (ppm)	ITO膜 の膜厚 (Å)	加熱処理前の シート抵抗値 (Ω/□)	加熱処理後の シート抵抗値 (Ω/□)
600	100	1500	900
	150	1200	720
	200	800	400
	250	400	200
	300	200	100
1200	100	1500	750
	150	1200	600
	200	800	320
	250	400	160
	300	200	80
1800	100	1500	600
	150	1200	480
	200	800	240
	250	400	120
	300	200	60

[0064] It turned out that sheet resistance is low after heat-treating any ITO film, and the sheet resistance of the ITO film can be adjusted to a desired value by changing and setting up heating time etc. suitably whenever [addition concentration / of ethanol /, and stoving temperature] so

that clearly from the 1st table. Moreover, the linearity value is less than **2%, and any ITO film after heat-treatment was excellent also in homogeneity.

[0065] With example 2 spatter or the ordinary pressure CVD method (the metal fog method) by ultrasonic atomization, various thickness (100-300Å) as shown in the 2nd table of the following, and the ITO film of sheet resistance (200-2000ohm/**) were formed on the glass substrate.

[0066] Subsequently, this glass substrate with the ITO film was installed in the heat-treatment interior of a room which enabled circulation with the open air, it added so that it might become concentration (28 ppm, 140 ppm, 280 ppm) as shows the acetylacetone made to evaporate in air in the 2nd table of the following, and 400 degrees C and heat-treatment for 10 minutes were performed.

[0067] The measurement result of the sheet resistance of the ITO film after heat-treatment is collectively shown in the 2nd table. In addition, sheet resistance was measured like the example 1.

[0068]

[Table 2]

第 2 表

アセチルアセトンの 添加濃度 (ppm)	ITO膜 の膜厚 (Å)	加熱処理前の シート抵抗値 (Ω/□)	加熱処理後の シート抵抗値 (Ω/□)
28	100	1500	600
	150	1200	480
	200	800	240
	250	400	120
	300	200	60
140	100	1500	450
	150	1200	360
	200	800	200
	250	400	100
	300	200	50
280	100	1500	450
	150	1200	360
	200	800	200
	250	400	100
	300	200	50

[0069] It turned out that sheet resistance is low after heat-treating any ITO film, and the sheet resistance of the ITO film can be adjusted to a desired value by changing and setting up heating time etc. suitably whenever [addition concentration / of an acetylacetone /, and stoving temperature] so that clearly from the 2nd table. Moreover, the linearity value is less than **2%, and any ITO film after heat-treatment was excellent also in homogeneity.

[0070]

[Effect of the Invention] As explained above, according to the adjustment approach of the sheet resistance of the transparence electric conduction film of this invention, the sheet resistance of this transparence electric conduction film can be adjusted and set as desired resistance under existence of an organic solvent by simple actuation of heat-treating at the temperature to which the pyrolysis

of this organic solvent is carried out. Moreover, according to this invention, a linearity value can consider as the transperence electric conduction film excellent in less than **2% of homogeneity. [0071] By combining the process which forms the transperence electric conduction film, and the process heat-treated at the temperature from which this organic solvent raises said transperence electric conduction film for a pyrolysis under existence of the organic solvent of predetermined concentration according to the formation approach of the transperence electric conduction film of this invention The transperence electric conduction film which has the sheet resistance of a request of the transperence electric conduction film which has predetermined resistance of efficient and very simple and uniform membraneous quality (that is, it excelled in linearity) can be formed. Moreover, according to this invention, the transperence electric conduction film of uniform membraneous quality (that is, it excelled in the linearity whose linearity value is less than **2%) can be formed.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-133956
(P2002-133956A)

(43) 公開日 平成14年5月10日 (2002.5.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 B 13/00	5 0 3	H 0 1 B 13/00	5 0 3 B 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/08		C 2 3 C 14/08	D 4 K 0 3 0
			C 5 B 0 8 7
14/58		14/58	Z 5 G 3 2 3
16/40		16/40	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-319809(P2000-319809)

(22) 出願日 平成12年10月19日 (2000.10.19)

(71) 出願人 000004307

日本曹達株式会社

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

(72) 発明者 神田 広行

千葉県市原市五井南海岸12-8 日本曹達
株式会社千葉工場内

(72) 発明者 榎平 英昭

千葉県市原市五井南海岸12-8 日本曹達
株式会社千葉工場内

(74) 代理人 100108419

弁理士 大石 治仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明導電膜のシート抵抗値の調整方法及び透明導電膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】透明導電膜のシート抵抗値を、簡易かつ効率よく所望のシート抵抗値に調整する方法、及び高い可視光線透過率を有し、かつ均一な膜質の透明導電膜を簡易かつ歩留り良く形成する方法を提供する。

【解決手段】(1)透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程を有する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法、(2)基板上に直接又はその他の膜を介して透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程を有する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法、又は(3)基板上に直接又はその他の膜を介して透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程とを有する透明導電膜の形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程を有する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項2】基板上に直接又はその他の膜を介して透明導電膜を形成する工程と、
前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程を有する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項3】前記透明導電膜を形成する工程は、スパッタ法、電子ビーム法、イオンプレーティング法又は化学的气相成長法（CVD法）により、透明導電膜を形成する工程を有する、

請求項2記載の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項4】前記有機溶剤として、熱分解により前記透明導電膜を還元する作用を有する有機溶剤を用いる、
請求項1又は2記載の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項5】前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程は、
前記透明導電膜を、所定の濃度の有機溶剤の存在下に、
100～800℃に加熱処理する工程を有する、
請求項1又は2記載の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項6】前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程は、
前記透明導電膜を、所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理することにより、前記透明導電膜のシート抵抗値を200～3000Ω/□に調整する工程を有する、
請求項1又は2記載の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項7】前記透明導電膜は、スズがドーパされた酸化インジウム膜（ITO膜）、フッ素がドーパされた酸化スズ膜（FTO膜）、アンチモンがドーパされた酸化亜鉛膜又はインジウムがドーパされた酸化亜鉛膜である、
請求項1又は2記載の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項8】前記透明導電膜は、膜厚が10～25nmの透明導電膜である、する、
請求項1又は2記載の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項9】前記基板はガラス基板である、

請求項2記載の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法。

【請求項10】前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程は、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理することにより、
リニアリティ値が±2%以内の透明導電膜を形成する工程を有する、

請求項1又は2記載の透明導電膜のシート抵抗値の調整

方法。

【請求項11】基板上に直接又はその他の膜を介して透明導電膜を形成する工程と、
前記透明導電膜を、所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程とを有する透明導電膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理を施すことにより、所定のシート抵抗値に調整する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法及び透明導電膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】スズがドーパされた酸化インジウム膜（ITO膜）、フッ素がドーパされた酸化スズ膜（FTO膜）、アンチモンがドーパされた酸化亜鉛膜やインジウムがドーパされた酸化亜鉛膜等の透明導電膜は、その優れた透明性と導電性を利用して、液晶ディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、面発熱体、タッチパネル電極、太陽電池等に広く使用されている。

【0003】これら透明導電膜はこのように広い分野で使用されるものであるため、使用目的によって種々のシート抵抗値及び透明度を有するものが要求される。例えば、フラットパネルディスプレイ用の透明導電膜の場合では低抵抗かつ高透過率のものが、タッチパネル用の透明導電膜では、高抵抗、高透過率の膜がそれぞれ要求される。特に近年開発されて市場の伸びが期待されているペン入力タッチパネル用の透明導電膜は高い位置認識精度が要求されることから、シート抵抗値が200～3000Ω/□といった高抵抗でかつ抵抗値の均一性に優れた膜であることが求められている。ここで、シート抵抗値は比抵抗/導電膜の膜厚で求められる値である。

【0004】かかる透明導電膜の抵抗値の均一性を評価する方法として、リニアリティ試験がある。この方法は、透明導電膜の向かい合った2辺に銀ペースト等で低抵抗の電極を作製し、両電極間に1～10Vの直流電流を印加する。このとき、両電極の間隔をD、印加電圧をVとし、透明導電膜の任意の点について、マイナスの電極からの距離をd、マイナスの電極とその点の電位差をvとすると、 $(d/D - v/V) \times 100$ をリニアリティ値（%）と定義される。

【0005】また、リニアリティ値は位置と検出した電位差から計算した位置とのずれを定義する量であり、文字や図形を認識する目的で製作されるタッチパネルでは、通常、リニアリティ値が±2%以内の導電膜が要求されている。

【0006】従来、所望の比抵抗値を有する導電膜を形成する方法としては、（A）酸処理する方法、（B）光照射する方法、（C）還元的雰囲気中で処理する方法、（D）酸化的雰囲気中で処理する方法、（E）導電膜の膜厚を変化させる方法、及び（F）ITO膜の成膜方法に

において、スズドーパ量を変化させる方法等が知られている。

【0007】(A)の酸処理する方法としては、例えば、特開昭47-84717号公報には、真空蒸着法により酸化インジウムの導電膜を得た後、該膜を酸処理することを特徴とする透明導電膜の製造法が記載されている。

【0008】(B)の光照射する方法としては、例えば、特開昭61-261234号公報には、耐熱基板上に、インジウム化合物等を含有する有機溶媒液等を塗布、焼成することにより、酸化インジウム等を含有する被膜を形成せしめた後、空気を遮断して、30mW/cm²以上の強度の光を照射する透明導電膜付着基板の製造方法が記載されている。そしてこのように処理することによって、電気抵抗の低い透明導電性膜を形成するものである。また、特開昭63-314714号及び特開昭63-314715号公報には、基板上に導電膜を成膜後、該導電膜に紫外線、可視光線又は赤外線を照射して、導電膜の抵抗値を調整する方法が記載されている。

【0009】(C)の還元的雰囲気下で導電膜を処理する方法は、主に導電膜の低抵抗化を目的とするものであり、例えば、特開昭60-243280号公報には、有機金属化合物と有機バインダーと溶媒とを含む透明電極形成液を、基板に塗布して焼成する透明電極形成方法であって、焼成の前半を酸素が豊富な雰囲気下で行い、後半を酸素の乏しい雰囲気下で行う透明電極形成方法が記載されている。また、特開昭61-261236号公報には、熱分解することにより酸化物系透明導電膜を形成する化合物溶液を基材に塗布し、200℃以下の温度で乾燥後、水素を2容量%以下含有する不活性ガス雰囲気中、500℃以下の温度で該化合物を焼成熟分解する透明導電膜の形成方法が記載されている。さらに、特開昭63-164117号公報には、有機インジウム化合物と有機錫化合物とを溶媒に溶解した塗布液を基板上に塗布し、上記有機化合物を熱分解した後、0.6体積%以上の水分を添加した雰囲気中で熱処理し、還元的雰囲気中で加熱し、還元する透明導電膜の形成方法が記載されている。

【0010】(D)の酸化的雰囲気中で処理する方法としては、例えば、特開平46-86730号公報には、真空蒸着法によりガラス基板へ透明な導電膜を被覆する方法において、室温にてガラス基板に真空蒸着法により酸化インジウムに対し、重量で10~40%の酸化第2スズを含む被膜を形成せしめ、次いで該基板を酸素雰囲気中で300~600℃で加熱処理することにより酸化させる、透明導電性ガラスの形成方法が記載されている。

【0011】また、特開平6-135742号公報及び特開平224374号公報には、スズのドーパ量をインジウムに対して0.05~2.0%又は10~40%で成膜し、酸素雰囲気にて200℃以上に加熱処理するI

TO膜の成膜方法、及び該加熱処理後、さらに酸素雰囲気下で冷却するITO膜の成膜方法が記載されている。

【0012】(E)の方法は、従来からもっとも普通に行われている方法である。シート抵抗値=比抵抗/膜厚であるから、シート抵抗値の低い導電膜を得るためには、一般的に厚い膜厚の導電膜を形成せればよく、逆にシート抵抗値の高い導電膜を得るには薄い膜厚の導電膜を形成しなければならないことになる。

10 【0013】(F)のスズドーパ量を変化させてITO膜の抵抗値をコントロールする方法としては、前記特開平6-135742号公報及び特開平224374号公報に記載された方法が知られている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】上記した方法のうち、(A)の方法は酸により導電膜表面がダメージを受けるおそれがあり、また、酸による洗浄後、精製水で洗浄し、乾燥する工程がさらに必要となり、処理操作が煩雑となる。(B)の方法は、オゾンの発生による酸化反応を引き起したり、光照射装置を別途必要とする。(C)の方法は、焼成・成膜時における酸素濃度を変化させたり、不活性ガス雰囲気下で焼成を行うものであるため、焼成・成膜を簡便に行うことが困難である。

【0015】(D)の酸化的雰囲気中で処理する方法は、導電膜を高抵抗化するには都合が良いが、低抵抗の導電膜を得たい場合には適さない。また、高抵抗の導電膜を得たい場合であっても、酸素濃度や焼成温度等の小さな変化により抵抗値が高くなり過ぎたりする場合があります、所望の抵抗値を有する導電膜を形成するのが難しい。

30 【0016】(E)の導電膜の膜厚を変化させる方法によれば、抵抗値を下げたい場合には膜厚を厚くする必要があり、膜厚を厚くするのにも限界があり、均一かつ高い可視光線透過率を有する透明導電膜を形成するのが困難な場合がある。一方、抵抗値を上げたい場合、例えば、200~3000Ω/□のシート抵抗値を有する導電膜を得たい場合には、膜厚を1nm~30nm程度にする必要があるが、この場合には、膜厚が薄いため膜厚を均一にコントロールするのが困難である。

40 【0017】また、(F)のスズドーパ量を変化させるITO膜の成膜方法は、主に高抵抗のITO膜を成膜する方法であり、ITO膜の成膜に際し、酸素雰囲気下で200℃以上の温度での加熱処理と組み合わせて用いられるものである。

【0018】このように、従来の透明導電膜の形成方法では、所望の抵抗値、特に100~3000Ω/□といった比較的高抵抗で、かつ均一性に優れた透明導電膜を簡便に形成することが困難であった。

50 【0019】本発明は、かかる実状に鑑みてなされたものであり、透明導電膜のシート抵抗値を、簡易かつ効率よく所望のシート抵抗値に調整する方法、及び高い可視光線透過率を有し、かつ均一な膜質の透明導電膜を簡易

かつ歩留り良く形成する方法を提供することを課題とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決すべく、本発明者らは鋭意検討した結果、透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理することにより、極めて簡便に透明導電膜を所望の抵抗値に調整できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0021】すなわち、本発明は第1に、透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程を有する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法を提供する。

【0022】本発明は第2に、基板上に直接又はその他の膜を介して透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程を有する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法を提供する。

【0023】また、本発明は第3に、基板上に直接又はその他の膜を介して透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程とを有する透明導電膜の形成方法を提供する。

【0024】前記第1～第3の発明において、前記透明導電膜としては、スズがドーパされた酸化インジウム膜（ITO膜）、フッ素がドーパされた酸化スズ膜（FTO膜）、アンチモンがドーパされた酸化亜鉛膜及びインジウムがドーパされた酸化亜鉛膜等を好ましく例示することができる。また、かかる透明導電膜の膜厚は10～25nmであるのが好ましい。

【0025】前記第1～第3の発明において、前記透明導電膜を形成する工程は、スパッター法、電子ビーム法、イオンプレーティング法又は化学的気相成長法（CVD法）のいずれかの成膜方法により透明導電膜を形成するのが好ましい。

【0026】前記第1～第3の発明において、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程は、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に100～800℃に加熱処理する工程を有するのが好ましく、300～500℃に加熱処理する工程を有するのがより好ましい。

【0027】前記第1～第3の発明において、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程は、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理することにより、前記透明導電膜のシート抵抗値を200～3000Ω/□に調整する工程を有するのが好ましい。

【0028】前記第1～第3の発明において、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程は、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理することにより、リニアリティ値が±2%以内の透明導電膜を形成する工程を有するのが好ましい。また、前記有機溶剤としては、前記透明導電膜を還

元する作用を有する有機溶剤を用いるのが好ましい。

【0029】さらに、前記第2又は第3の発明においては、前記基板としてガラス基板を用いるのが好ましい。また、前記第3の発明は、これら二つの工程を全く別々に実施することもできるし、連続的に実施することもできる。

【0030】第1及び第2の発明の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法によれば、有機溶媒の存在下に加熱処理するという簡便な操作により、該透明導電膜のシート抵抗値を所望の抵抗値に調整、設定することができる。

【0031】また、第3の発明である透明導電膜の形成方法によれば、透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程とを組み合わせることにより、所定の抵抗値を有する透明導電膜を、効率良く、極めて簡便に、かつ、均一な膜質（即ち、リニアリティに優れた）の所望のシート抵抗値を有する透明導電膜を形成することができる。

【0032】

【発明の実施の形態】上述したように、本発明は、

（1）透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程を有する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法、（2）基板上に直接又はその他の膜を介して透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程を有する透明導電膜のシート抵抗値の調整方法、及び（3）基板上に直接又はその他の膜を介して透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程とを有する透明導電膜の形成方法である。

【0033】透明導電膜

本発明の対象とする透明導電膜としては、例えば、スズがドーパされた酸化インジウム膜（ITO膜）、フッ素がドーパされた酸化スズ膜（FTO膜）、アンチモンがドーパされた酸化亜鉛膜、インジウムがドーパされた酸化亜鉛膜及びアルミニウムがドーパされた酸化亜鉛膜等を挙げることができる。これらの中でも、前記透明導電膜はITO膜であるのが特に好ましい。

【0034】これら透明導電膜の膜厚は、用途によって異なるが、一般的にはシート抵抗値が30Ω/□以下の透明導電膜の場合には、80nm以上であり、シート抵抗値が60～200Ω/□程度の透明導電膜の場合には、30nm前後であり、シート抵抗値が200～3000Ω/□程度の透明導電膜の場合には、通常10～25nm程度である。

【0035】透明導電膜を成膜する方法としては、基板上に透明導電膜を成膜する方法であれば特に制限はないが、例えば、スパッター法、電子ビーム法、イオンプレーティング法又は化学的気相成長法（CVD法）等が挙げられる。

【0036】スパッター法によれば、金属（インジウ

10

20

30

40

50

ム、亜鉛等)及びドーパされる金属(スズ、フッ素、フッ素化合物、アルミニウム)の混合物及び酸素ガス、或いは金属酸化物(酸化インジウム、酸化亜鉛)を焼結させたものをターゲットとして用いることにより透明導電膜を成膜することができる。また、電子ビーム法やイオンプレーティング法によれば、金属(インジウム、亜鉛等)及びドーパされる金属(スズ、フッ素、フッ素化合物、アルミニウム)の混合物及び酸素ガス、或いは金属酸化物(酸化インジウム、酸化亜鉛)を焼結させたものを蒸発物質として用いることにより、前記透明導電膜を成膜することができる。

【0037】ITO膜を成膜する場合には、インジウム化合物及びスズ化合物を成膜原料として用いることができる。インジウム化合物としては、熱分解して酸化インジウムになるものが好ましい。かかるインジウム化合物として、例えば、インジウムトリシアセチルアセトナート($\text{In}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$)、インジウムトリスベンゾイルメタネート($\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCOCH}_3)_3$)、三塩化インジウム(InCl_3)、硝酸インジウム($\text{In}(\text{NO}_3)_3$)、インジウムトリイソプロポキシド($\text{In}(\text{OPri})_3$)等を例示することができる。これらのうち、特にインジウムトリシアセチルアセトナートを好ましく使用することができる。

【0038】また、スズ化合物としては、熱分解して酸化第2スズになるものを好ましく用いることができる。かかるスズ化合物として、例えば、塩化第2スズ、ジメチルスズジクロライド、ジブチルスズジクロライド、テトラブチルスズ、スタニアスオクトエート($\text{Sn}(\text{OCOC}_7\text{H}_{15})_2$)、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズアセテート、ジブチルスズビスアセチルアセトナート等を挙げることができる。

【0039】なお、前記インジウム化合物及びスズ化合物に加えて、第3成分として、Mg、Ca、Sr、Ba等の周期律表第2族元素、Sc、Y等の第3族元素、La、Ce、Nd、Sm、Gd等のランタノイド、Ti、Zr、Hf等の第4族元素、V、Nb、Ta等の第5族元素、Cr、Mo、W等の第6族元素、Mn等の第7族元素、Co等の第9族元素、Ni、Pd、Pt等の第10族元素、Cu、Ag等の第11族元素、Zn、Cd等の第12族元素、B、Al、Ga等の第13族元素、Si、Ge、Pb等の第14族元素、P、As、Sb等の第15族元素、Se、Te等の第16族元素等の単体若しくはこれらの化合物を添加してITO膜を形成することも好ましい。

【0040】これらの元素の添加割合は、インジウムに対して、0.05~20原子%程度が好ましく、添加元素によって添加割合は異なり、目的とする抵抗値にあった元素及び添加量を適宜選定することができる。

【0041】前記ITO膜は、基板上に超音波霧化による常圧CVD法(パイロゾル法)により形成するのが特

に好ましい。実際にパイロゾル法によりITO膜を成膜する場合には、上に列記したインジウム化合物及びスズ化合物のそれぞれ一種以上を、所定の割合で混合し、適当な有機溶媒に溶解させたものを成膜材料として用いる。

【0042】かかる有機溶媒としては、アセチルアセトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、メチルセルソルブ、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類等を挙げることができる。

【0043】次いで、基板をパイロゾル成膜装置の成膜室内に設置し、空気中で、前記インジウム化合物及びスズ化合物が熱分解を起こして酸化インジウム及び酸化第2スズを形成し得る温度、例えば、300~800℃程度に加熱する。さらに、前記インジウム化合物及びスズ化合物を含有する有機溶液を超音波により霧化させ、前記成膜室内に導入することにより、ITO膜を成膜することができる。

【0044】基板

本発明に用いられる基板としては、後工程で用いる有機溶媒が熱分解を起こす温度で耐熱性を有するものであれば特に制限はないが、例えば、ガラス基板、セラミックス基板、金属基板等を挙げることができる。これらのうち、本発明ではガラス基板を用いるのが好ましい。ガラス基板としては、例えば、ケイ酸ガラス(石英ガラス)、ケイ酸アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、カリ石灰ガラス、鉛ガラス、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス等を挙げることができる。

【0045】また、本発明においては、前記基板と前記透明導電膜の間に他の膜を介在させることもできる。かかる膜としては、例えば、酸化シリコン膜、有機ポリシラン化合物から形成されるポリシラン膜、 MgF_2 膜、 CaF_2 膜、 SiO_2 と TiO_2 の複合酸化物膜等を挙げることができる。

【0046】これらの膜は、例えば、基板としてソーダガラスを用いる場合のNaイオンの拡散防止の為に形成される。また、透明導電膜と異なる屈折率、好ましくは低屈折率の下地膜を形成することによって、反射防止或いは透明性を向上させることもできる。これらの膜は、一般に知られている成膜方法、例えば、スパッター法、CVD法、スプレー法、ディップ法等により、膜厚が20~200nm程度で形成することができる。

【0047】透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理を行う場合の加熱温度としては、用いる有機溶剤の種類等により異なるが、通常100~800℃、好ましくは300~500℃である。

10

20

30

40

50

【0048】この工程に用いることができる有機溶媒としては、常温で蒸気圧を有し、適当な温度で熱分解する有機化合物であれば特に制限はない。かかる有機有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、アセチルアセトン等を挙げることができる。

【0049】これらの有機溶媒の種類及び添加量は、前記透明導電膜のシート抵抗値の設定値に依存し、透明導電膜の種類、透明導電膜の膜厚、用いる有機溶媒の種類、加熱温度、加熱時間等により適宜定めることができる。例えば、他の条件を同一にして、より熱分解しやすい有機溶媒を多量に添加することにより、シート抵抗値をより低くすることができる。

【0050】加熱処理は、導電膜を形成した基板を加熱処理室内に設置した後、所定濃度の有機溶媒を霧化させて加熱処理室内に導入しながら加熱することにより行われる。

【0051】加熱温度は用いられる有機溶媒が透明導電膜中の酸化成分（酸素等）と反応し、自らが酸化されるのに必要な温度以上であれば十分であるが、通常100～800℃、より好ましくは、300～500℃の範囲の温度に設定する。還元性の有機溶媒を用いる場合、この加熱処理によって透明導電膜は還元され、そのシート抵抗値は小さくなる。

【0052】以上のようにして、用いる有機溶媒の種類、添加量及び加熱温度を適宜選択・設定することにより、所望のシート抵抗値を有する透明導電膜とすることができる。

【0053】従来は、透明導電膜のシート抵抗値を所定の値に調整すること、特に所定の値にシート抵抗値を所定の値に低下させることは困難であった。また、例え調整できたとしても特別な装置を必要としたり、煩雑な処理工程が必要であった。

【0054】本発明によれば、光照射装置や酸洗浄装置、乾燥装置等の他の特別な装置を必要とせず、また、処理室内を真空系にしたり、不活性ガス雰囲気にする必要もなく、有機溶媒を系内に導入して加熱処理すればよく、簡便かつ効率よく、透明導電膜のシート抵抗値を所定の値に調整することができる。

【0055】

【0056】また、透明導電膜を高温で成膜し、シート抵抗値の調整を連続的に行う場合には、膜表面が十分に高温に保持されているので、新たに加熱処理を施すことなく、冷却工程時に所定量の有機溶媒を系内に添加するだけで、シート抵抗値を所定の値に調整することができる。

【0057】本発明によれば、透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に加熱処理する工程とを組み合わせることにより、所定の抵抗値を有する透明導電膜を、効率良く、極めて簡便に、かつ、均一な膜質（即ち、リニアリティ値が±2%以内であるリニアリティに優れた）の所望のシート抵抗値を有する透明導電膜を形成することができる。

【0058】特に本発明は、超音波霧化による常圧CVD法（パイロゾル法）によりITO膜等を形成するのに好ましく適用することができ、連続的に同一ライン上で加熱処理を行うことができるため、作業効率上も好ましいものとなっている。

【0059】また、本発明の透明導電膜の形成方法によれば、高い可視光線透過率及びリニアリティに優れた導電膜を形成することができる。

【0060】

【実施例】次に、実施例により、本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

スパッタ法あるいは超音波霧化による常圧CVD法（パイロゾル法）により、下記第1表に示すような種々の膜厚（100～300Å）及びシート抵抗値（200～2000Ω/□）のITO膜をガラス基板上に成膜した。

【0061】次いで、外気との循環を可能にした加熱処理室内にこのITO膜付ガラス基板を設置し、空気中で気化させたエタノールを、下記第1表に示すような濃度（600ppm, 1200ppm, 1800ppm）になるように添加して、400℃、10分間の加熱処理を施した。

【0062】加熱処理後のITO膜のシート抵抗値の測定結果を第1表にまとめて示す。なお、シート抵抗値は、四探針法を用いて測定した。

【0063】

【表1】

第 1 表

エタノール 添加濃度 (ppm)	ITO膜 の膜厚 (Å)	加熱処理前の シート抵抗値 (Ω/\square)	加熱処理後の シート抵抗値 (Ω/\square)
600	100	1500	900
	150	1200	720
	200	800	400
	250	400	200
	300	200	100
1200	100	1500	750
	150	1200	600
	200	800	320
	250	400	160
	300	200	80
1800	100	1500	600
	150	1200	480
	200	800	240
	250	400	120
	300	200	60

【0064】第1表から明らかなように、いずれのITO膜も加熱処理後においてはシート抵抗値が低くなっており、エタノールの添加濃度、加熱温度、加熱時間等を適宜変更・設定することによって、ITO膜のシート抵抗値を所望の値に調整することができることが分かった。また、加熱処理後のいずれのITO膜もリニアリティ値は±2%以内となっており、均一性にも優れたもの30であった。

【0065】実施例2

スパッタ法あるいは超音波霧化による常圧CVD法（バイロゾル法）により、下記第2表に示すような種々の膜厚（100～300Å）及びシート抵抗値（200～2*

*000 Ω/\square ）のITO膜をガラス基板上に成膜した。

【0066】次いで、外気との循環を可能にした加熱処理室内にこのITO膜付ガラス基板を設置し、空気中で気化させたアセチルアセトン下記第2表に示すような濃度（28ppm, 140ppm, 280ppm）になるように添加して、400℃、10分間の加熱処理を施した。

【0067】加熱処理後のITO膜のシート抵抗値の測定結果を第2表にまとめて示す。なお、シート抵抗値は実施例1と同様にして測定した。

【0068】

【表2】

第 2 表

アセチルアセトンの 添加濃度 (ppm)	ITO膜 の膜厚 (Å)	加熱処理前の シート抵抗値 (Ω/\square)	加熱処理後の シート抵抗値 (Ω/\square)
28	100	1500	600
	150	1200	480
	200	800	240
	250	400	120
	300	200	60
140	100	1500	450
	150	1200	360
	200	800	200
	250	400	100
	300	200	50
280	100	1500	450
	150	1200	360
	200	800	200
	250	400	100
	300	200	50

【0069】第2表から明らかなように、いずれのITO膜も加熱処理後においてはシート抵抗値が低くなっており、アセチルアセトンの添加濃度、加熱温度、加熱時間等を適宜変更・設定することによって、ITO膜のシート抵抗値を所望の値に調整することができることが分かった。また、加熱処理後のいずれのITO膜もリニアリティ値は±2%以内となっており、均一性にも優れたものであった。

【0070】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の透明導電膜のシート抵抗値の調整方法によれば、有機溶媒の存在下に、該有機溶媒の熱分解される温度で加熱処理するという簡便な操作により、該透明導電膜のシート抵抗値を*

* 所望の抵抗値に調整、設定することができる。また、本発明によれば、リニアリティ値が±2%以内の均一性に優れた透明導電膜とすることができる。

【0071】本発明の透明導電膜の形成方法によれば、透明導電膜を形成する工程と、前記透明導電膜を所定の濃度の有機溶剤の存在下に、該有機溶剤が熱分解を起こす温度で加熱処理する工程とを組み合わせることにより、所定の抵抗値を有する透明導電膜を、効率良く、極めて簡便に、かつ、均一な膜質（即ち、リニアリティに優れた）の所望のシート抵抗値を有する透明導電膜を形成することができる。また、本発明によれば、均一な膜質（即ち、リニアリティ値が±2%以内であるリニアリティに優れた）の透明導電膜を形成することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

FI

ターム(参考)

C23C 16/56

C23C 16/56

G06F 3/033

360

G06F 3/033

360H

(72)発明者 瀬田 康弘

千葉県市原市五井南海岸12-8 日本曹達

株式会社千葉工場内

Fターム(参考) 4K029 BA45 BA47 BA49 BC09 CA01

CA03 CA05 EA01 GA00 GA01

4K030 AA11 AA14 BA11 BA42 BA45

BA47 DA08 DA09 LA01

(72)発明者 山田 茂男

千葉県市原市五井南海岸12-8 日本曹達

株式会社千葉工場内

5B087 AA00 CC13 CC16

5G323 BA02 BB03 BB05 BB06 BC03